

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C10M 169/02, 115/08</b>		<b>A1</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/47710</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 18. Dezember 1997 (18.12.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/02927		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juni 1997 (05.06.97)			
(30) Prioritätsdaten: 196 22 906.5 7. Juni 1996 (07.06.96) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): KLÜBER LUBRICATION MÜNCHEN KG [DE/DE]; Geisenhausen- erstrasse 7, D-81379 München (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LODERER, Dirk [DE/DE]; Tulpenstrasse 12, D-82205 Gilching (DE). SOHN, Dieter [DE/DE]; Eichelgarten 2, D-86926 Greifenberg (DE). KAR- DINAL, Herbert [DE/DE]; St. Martin Strasse 6, D-85604 Zorneding (DE).			
(74) Anwalt: HERING, H.; Berendt, Leyh & Hering, Innere Wiener Strasse 20, D-81667 München (DE).			
(54) Title: LUBRICATING GREASE COMPOSITIONS			
(54) Bezeichnung: SCHMIERFETTZUSAMMENSETZUNGEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to lubricating grease compositions which consist of (a) an oil based on hydrocarbons; (b) a perfluorinated polyalkyl ether oil of the general formula <math>A'-(O-CF_2)_v-(O-C_2F_4)_w-(O-C_3F_6)_x-(O-C_4F_8)_y-(O-CF_2CF(CF_3))_z-O-A''</math>, in which <math>A'</math> is equivalent to <math>-CF_3</math>, <math>-C_2F_5</math>, <math>-C_3F_7</math>, <math>-CF_2T</math>, <math>T</math> being H or Cl, and <math>v</math>, <math>w</math>, <math>x</math>, <math>y</math> and <math>z</math> are integers <math>\geq 0</math>; (c) a diurea as the thickening agent; (d) conventional additives; and (e) organic and inorganic solid lubricating grease compositions. The invention also relates to a process for preparing said lubricating grease compositions.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die vorliegende Erfindung betrifft Schmierfettzusammensetzungen, die aus einer aus (a) einem Öl auf Kohlenwasserstoffbasis, (b) einem perfluorierten Polyalkyletheröl der allgemeinen Formel <math>A'-(O-CF_2)_v-(O-C_2F_4)_w-(O-C_3F_6)_x-(O-C_4F_8)_y-(O-CF_2CF(CF_3))_z-O-A''</math>, in der <math>A'</math> gleich <math>-CF_3</math>, <math>-C_2F_5</math>, <math>-C_3F_7</math>, <math>-CF_2T</math>, wobei <math>T</math> H oder Cl entspricht, ist, <math>A''</math> gleich <math>A'</math> oder verschieden <math>-CF_3</math>, <math>-C_2F_5</math>, <math>-C_3F_7</math>, <math>-CF_2T</math>, wobei <math>T</math> H oder Cl entspricht, ist, und <math>v</math>, <math>w</math>, <math>x</math>, <math>y</math> und <math>z</math> ganze Zahlen <math>\geq 0</math> sind, (c) einem Diharnstoff als Verdickungsmittel, (d) üblichen Additiven und (e) organischen und anorganischen Festschmierstoffen bestehen. Darüber hinaus wird ein Verfahren zur Herstellung dieser Schmierfettzusammensetzungen bereitgestellt.</p>			

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2000-514105

(P2000-514105A)

(43)公表日 平成12年10月24日(2000.10.24)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

C 1 0 M 169/02

C 1 0 M 169/02

105/32

105/32

107/38

107/38

115/08

115/08

177/00

177/00

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-501160  
(86)(22)出願日 平成9年6月5日(1997.6.5)  
(85)翻訳文提出日 平成10年12月1日(1998.12.1)  
(86)国際出願番号 PCT/EP97/02927  
(87)国際公開番号 WO97/47710  
(87)国際公開日 平成9年12月18日(1997.12.18)  
(31)優先権主張番号 19622906.5  
(32)優先日 平成8年6月7日(1996.6.7)  
(33)優先権主張国 ドイツ(DE)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BG, BR, CA, JP, KR, US

(71)出願人 クリューパー・ルブリカツィオン・ミュンヘン・カーゲー  
ドイツ国、D-81379 ミュンヘン、ガイゼンハオゼナーシュトラッセ 7  
(72)発明者 ローデラー・ディルク  
ドイツ国、D-82205 ギルヒンク、トゥルベンシュトラッセ 12  
(72)発明者 ソーン・ディーター  
ドイツ国、D-86926 グライフェンバーク/アム・アメルゼー、アイヒェルガルテン 2  
(74)代理人 弁理士 筒井 大和 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 潤滑グリース組成物

(57)【要約】

本発明は、(a)炭化水素油と、(b)一般式、A'-(O-CF<sub>2</sub>)<sub>v</sub>-(O-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>w</sub>-(O-C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>)<sub>x</sub>-(O-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>)<sub>y</sub>-(O-CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>))<sub>z</sub>-O-A''、ここで、A'は-CF<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、または-CF<sub>2</sub>Tであり、TはHまたはClであり、A''はA'または-CF<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、-CF<sub>2</sub>Tであり、TはHまたはClであり、またv、w、x、y、zは0以上の整数であるペルフルオロポリアルキルエーテル油と、(c)増粘剤としてのジカルバミドと、(d)一般的な添加剤と、(e)有機または無機固体潤滑剤との混合物からなる潤滑グリース組成物に関する。さらに、本発明は、これら潤滑グリース組成物の製造方法に関する。

## 【特許請求の範囲】

1. 潤滑グリース組成物であって、

(a) 単独でまたは混合物中に存在する1つ以上の $C_7$ ～ $C_{22}$ -アルコールと芳香族トリまたはテトラカルボン酸とのエステル、ポリフェニルエーテルまたはアルキル化ポリフェニルエーテル、脂肪族 $C_7$ ～ $C_{22}$ -カルボン酸とトリメチロールプロパン、ペンタエリトリトールまたはジペンタエリトリトールのエステル、 $C_7$ ～ $C_{22}$ -アルコールとの $C_{18}$ -ダイマー酸エステル、および錯体エステルの個々の成分またはそれらの任意の混合物から製造される炭化水素油と、

(b) 下記の一般式で表されるペルフルオロポリアルキルエーテル油であり、  
 $A' - (O - CF_2)_v - (O - C_2F_4)_w - (O - C_3F_6)_x - (O - C_4F_8)_y - (O - CF_2CF(CF_3))_z - O - A''$

ここで、 $A'$  は $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、または $-CF_2T$ であり、 $T$ はHまたはClであり、 $A''$  は $A'$  または $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-CF_2T$ であり、 $T$ はHまたはClであり、また $v$ 、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は0以上の整数であるペルフルオロポリアルキルエーテル油と、

(c) ジイソシアネートと一般式 $(H_2N)_xR$ のアミンとの反応生成物である、増粘剤としてのジカルバミドであり、この一般式において、 $R$ は、6～22の炭素原子を有するアルキルラジカルまたは6～123の炭素原子を有するアリールラジカルであり、 $x$ は1であるジカルバミドと、

(d) 一般的な添加剤と、

(e) ポリイミド、PTFE、黒鉛、金属酸化物、窒化硼素、二硫化モリブデンまたはリン酸エステルから選択された有機または無機固体潤滑剤との混合物からなることを特徴とする潤滑グリース組成物。

2. 請求の範囲1に記載の潤滑グリース組成物であって、前記炭化水素油と前記ペルフルオロポリアルキルエーテル油とからなる油成分の混合比率が60/40以上であり、5～30重量%の前記ジカルバミドで増粘し、10重量%までの前記添加剤および/または10重量%までの前記有機または無機固体潤滑剤を添加してなる

ことを特徴とする潤滑グリース組成物。

3. 請求の範囲1または2に記載の潤滑グリース組成物であって、前記炭化水素油の粘度が $10 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲内にあり、前記ペルフルオロポリアルキルエーテル油の粘度が $10 \sim 1500 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲内にあることを特徴とする潤滑グリース組成物。

4. 請求の範囲1～3のいずれか一項に記載の潤滑グリース組成物であって、DIN ISO 2176による滴点が $240^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする潤滑グリース組成物。

5. 請求の範囲1～4のいずれか一項に記載の潤滑グリース組成物の製造方法であって、前記ジカルバミドで増粘した前記炭化水素油を前記ペルフルオロポリアルキルエーテル油と混合し、この混合物を高圧ホモジナイザおよび／または3ローラ型練り機を用いて均質化することによって、あるいは前記炭化水素油を前記ペルフルオロポリアルキルエーテル油と混合し、この混合物中で前記ジカルバミド化合物を合成して増粘し、この混合物を高圧ホモジナイザおよび／または3ローラ型練り機を用いて均質化することによって得られることを特徴とする潤滑グリース組成物の製造方法。

6. 請求の範囲1～5のいずれか一項に記載の潤滑グリース組成物であって、DIN 51825による $180^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ までの高動作温度で用いられることを特徴とする潤滑グリース組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 潤滑グリース組成物

本発明は、実質的に炭化水素油とペルフルオロポリアルキルエーテル油とからなるベース油混合物と、ジカルバミド組成物を基剤とする少量の増粘剤とを、一般的な添加剤を加えて含む、180℃～250℃の使用温度で特に良好な騒音低減効果を有する潤滑グリース組成物、およびこれら潤滑グリース組成物の製造方法に関する。

新規の潤滑グリース開発は、潤滑グリース組成物に対する新たな比較的高度の要求を課する技術のさらなる進歩に伴わなければならない。鉱油または合成油に基づく従来の潤滑グリースは、もはやこれらの要求を満たすことができない。

潤滑グリースは、車両技術、材料処理技術、機械構造、オフィス技術や、工業システムおよび機械、さらには家庭機器や消費エレクトロニクスに應用されている。

ローラ軸受技術において、潤滑グリースは、グリースの分離した負荷移送膜が互いに摺動あるいは転動する二つの部分間に形成されるようにする。それにより、摩耗が生じないように接触を防止している。従って、潤滑剤は種々の要求を満たさなければならず、特に、

- －非常に高いあるいは非常に低い回転速度および負荷のような極端な動作条件、
  - －高回転速度および負荷、または外部熱源により生じる高温度、
  - －低温環境における軸受の低自己発熱、または低温環境への著しい熱損失による非常に低い温度、
  - －動作特性における使用者の特別の要求、例えば低摩擦、低騒音、周期的再潤滑なしでの極端に長い動作時間の要求、
  - －軸受の不利な周囲条件および欠陥のあるシーリング、
  - －グリースにおける動的影響、例えば遠心力、重力、振動、
- が挙げられる。

高温領域でのグリース潤滑軸受の長動作寿命に対する重要なパラメータは、DI

N 51825による最高動作温度の他に、潤滑剤の騒音がある。潤滑グリースは、循

環（転動、伸張）により、ローラ軸受に、50～300Hzの低周波数帯域に比較して周波数帯域（300～1800Hz）および高周波数帯域（1800～10000Hz）の振動（“潤滑剤騒音”）を生じさせる。潤滑剤騒音は、ローラ要素が硬い粒子上を転がる際に軸受リングに働く衝撃パルスにより生じるノイズピークに重なる。騒音の評価は、騒音の急速な増加の統計学的なアセスメントおよび騒音の等級BQ1～BQ4へのそれらの指定に基づいたSKF-Bequiet法により実施される。ローラ軸受の騒音および動作寿命は、騒音の等級の増大と共に悪くなる（H. Werries, E. Palandの論題“低騒音潤滑グリース”のFVA研究、Hannover大学、1994年）。100%騒音等級BQ1は非常に良好であるとされ、また騒音等級BQ4における極めて低いパーセント値は非常に悪い騒音状態とされる。潤滑グリースの騒音状態が良ければ良い程、グリースにより生じる軸受の振動は減少する。これは、ローラ軸受の負荷の低減と軸受の長動作寿命化につながる。

ペラルゴン酸トリメチロールプロパン、ペラルゴン酸ペンタエリトリトール、ポリフェニルエーテル、ペルフルオロアルキルエーテル、およびそれらの混合物のようなベース油に、ジまたはポリカルバミドのような増粘剤を加えた潤滑剤組成物は、米国特許第5 512 188号公報により公知である。ジカルバミドは、オクチルアミンまたはアニリンのようなアミンとジイソシアネートとから製造することかできる。さらに、潤滑グリース組成物は、窒化硼素またはポリテトラフルオロエチレン（固体潤滑剤）および添加剤を含有することができる。

石油または合成炭化水素油を基剤として、有機または無機増粘剤で増粘したペルフルオロポリアルキルエーテルを混合した潤滑グリースは、欧州特許出願第EP-A 94 118 667.8号公報に開示されている。潤滑油とペルフルオロポリアルキルエーテル／増粘剤との重量比率は97:3～80:20の範囲にあり、また潤滑油／ペルフルオロポリアルキルエーテルとの重量比率は95:5～60:40の範囲にある。ペルフルオロポリアルキルエーテル成分を添加したこれら潤滑油では、170℃～175℃の動作温度でその動作時間は長くなる。

熱的に安定なポリフェニルエーテル、アルキル化フェニルエーテル、ポリオールエステルおよび芳香族カルボン酸を基剤として、5～30重量%のジおよび／ま

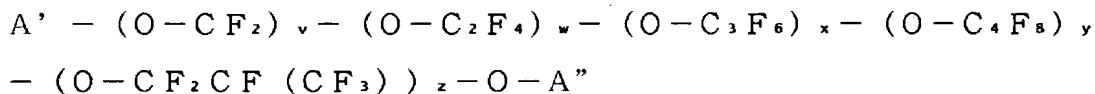
たはポリカルバミドで増粘した低騒音潤滑グリースは、米国特許第5 145 591号公報により公知である。それらの潤滑グリースは、DIN 51 825による180℃以上の高動作温度で使用する事ができる。動作温度が180℃以上の場合、現在では、180℃以上の温度で作動させるため、完全にペルフルオロポリアルキルエーテルを基剤として、ベントナイト、エロゾルまたは金属石鹸、あるいは金属錯体石鹸のような無機増粘剤またはP T F Eで増粘した潤滑グリースを用いなければならない。

本発明は、以上に挙げた要求を満たし、特に高温条件で使用でき、また騒音状態が非常に良好でありかつ動作寿命が長く、さらにローラ軸受を実質的に磨耗させない潤滑グリース組成物を提供することにある。

このため、炭化水素油と、ペルフルオロポリアルキルエーテル油と、増粘剤としてのジカルバミドの混合物とを、一般的な添加剤を加えて含む潤滑グリース組成物が本発明により提供される。

炭化水素油は、1つ以上のC<sub>7</sub>-~C<sub>22</sub>-アルコールと芳香族ジ、トリまたはテトラカルボン酸とのエステル、ポリフェニルエーテルまたはアルキル化ポリフェニルエーテル、脂肪族C<sub>7</sub>-~C<sub>22</sub>-カルボン酸とトリメチロールプロパン、ペンタエリトリトールまたはジペンタエリトリトールとのエステル、C<sub>7</sub>-~C<sub>22</sub>-アルコールとのC<sub>18</sub>-ダイマー酸エステル、および錯体エステルの個々の成分またはそれらの任意の混合物を用いて製造される。

本発明による潤滑グリース組成物のペルフルオロポリアルキルエーテルは、下記の一般式で表される。



ここで、A' は-CF<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、または-CF<sub>2</sub>Tであり、TはHまたはClであり、A'' はA' または種々の-CF<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>、-CF<sub>2</sub>Tであり、TはHまたはClであり、またv、w、x、y、zは0以上の整数である。

好ましい主鎖構成は、-(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-, -(CF(CF<sub>3</sub>)CF<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>-(CF<sub>2</sub>O)<sub>v</sub>、ここでz/vはほぼ40/1であり、-(CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>O



)

$w-(CF_2O)_v-$ 、ここで $w/v$ はほぼ $3/2$ であり、 $-(CF_2CF_2O)_w-(CF_2O)_v-$ 、ここで $w/v$ はほぼ $2/3$ である。

使用されるペルフルオロポリアルキルエーテルは好ましくは、本発明による潤滑グリース組成物に使用される商業的に取得可能なAflunox、Fomblin、KrytoxまたはDemnum油のような $200^{\circ}C$ で蒸発速度が低い熱的に安定な油である。高温領域の要求を満たす潤滑グリース組成物は、ペルフルオロポリアルキルエーテル油によってのみ製造される。

増粘剤は、ジイソシアネート、好ましくは2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートの各々またはそれらを混合したもの、および一般式 $(H_2N)_xR$ のアミンの各々またはそれらを混合したものから製造され、この一般式において、 $x=1$ であり、 $R$ は、6~22の炭素原子を有するアルキルまたはアルキレン基または6~12の炭素原子を有するアリールラジカルである。

さらに、本発明による潤滑グリース組成物は、腐蝕、酸化および金属作用に対する保護のための一般的な添加剤を含有しており、これら添加剤は、キレート化合物、ラジカルスカベンジャー、UVコンバータ、反応層フォーマなどとして機能する。

本発明による潤滑グリース組成物は、炭化水素油とペルフルオロポリアルキルエーテル油とを60/40以上の割合で混合し、5~30重量%のジカルバミド化合物で増粘し、10重量%までの添加剤および/または10重量%までの有機または無機固体潤滑剤を含有している。これら固体潤滑剤は、例えばポリイミド、PTFE、黒鉛、金属酸化物、窒化硼素、二硫化モリブデンまたはリン酸エステルである。

これら化合物潤滑グリースにおいて、炭化水素油の粘度は $100\sim 500mm^2/s$ の範囲内にあり、またペルフルオロポリアルキルエーテル油の粘度は $10\sim 1500mm^2$

／sの範囲内にある。

さらに、潤滑グリース組成物は、DIN ISO 2176による240℃以上の滴点を有して

おり、DIN 51825による250℃までの高動作温度に適している。

本発明による潤滑グリース組成物は、ジカルバミドで増粘した炭化水素油をペルフルオロポリアルキルエーテル油と混合し、この混合物を高圧ホモジナイザおよび／または3ローラ型練り機を用いて均質化することによって、あるいは炭化水素油をペルフルオロポリアルキルエーテル油と混合し、この混合物中でジカルバミド化合物を合成して増粘し、この混合物を高圧ホモジナイザおよび／または3ローラ型練り機を用いて均質化することによって得られる。

以下、本発明を下記の実施例により詳細に説明する。

#### 実施例

##### 実施例1 (B1)

2, 4-および2, 6-トルエンジイソシアネートの混合物120.8 gを、8炭素原子を有するアルキルラジカルのジアルキルフェニルエーテル油700 g中で129.9 gのアニンと反応させる。発熱反応が停止した後、生成物を160℃に加熱する。冷却中に、商業的に取得可能な酸化防止剤20g、商業的に取得可能な摩耗保護添加剤20 gおよび商業的に取得可能な腐蝕防止剤10 gを添加する。次に、40℃で200mm<sup>2</sup>/sの粘度を有するペルフルオロポリアルキルエーテル油667 gを加える。グリースを単一高圧均質化およびそれに続く3ローラ型練り機によるローリングにより均質化する。このようにして、DIN ISO 2137によるNLGI等級2のグリースが得られる。このようにして得られたグリースを騒音試験スタンドで試験する。商業的に取得可能な潤滑グリースと比較して、特に低い騒音が測定される。

##### 実施例2 (B2)

ジフェニルメタン-イソシアネート78.7 gを、実施例1の場合と同様に、トリメリト酸とC<sub>8</sub>-およびC<sub>10</sub>-アルコールのアルコール混合物とのエステルからなるエステル油800 gと、40℃で400mm<sup>2</sup>/sの粘度を有するペルフルオロポリアルキルエーテル1000 gとの2相混合物中で81.3gのオクチルアミンと反応させる

。商業的に取得可能な添加剤40gを添加し、混合物を3ローラ型練り機による繰返しローリングにより均質化する。このようにして、特に低い騒音のDIN ISO 2137

によるNLGI等級2のグリースが得られる。

#### 実施例3 (B3)

潤滑グリース組成物は、用意された油混合物が800gのエステル油と800gのペルフルオロポリアルキルエーテルとからなることを除いて、実施例2の場合と同様に製造された。

このようにして、特に低い騒音のDIN ISO 2137によるNLGI等級2のグリースが得られる。

#### 実施例4 (BL)

潤滑グリース組成物は、用意された油混合物が800gのエステル油と500gのペルフルオロポリアルキルエーテルとからなることを除いて、実施例2の場合と同様に製造された。

このようにして、特に低い騒音のDIN ISO 2137によるNLGI等級2のグリースが得られる。

#### 実施例5 (B5)

潤滑グリース組成物は、用意された油混合物が800gのエステル油と200gのペルフルオロポリアルキルエーテルとからなることを除いて、実施例2の場合と同様に製造された。

このようにして、特に低い騒音のDIN ISO 2137によるNLGI等級2のグリースが得られる。

#### 実施例6 (B6)

潤滑グリース組成物は、800gのエステル油にペルフルオロポリアルキルエーテルを加えないことを除いて、実施例2の場合と同様に製造された。このようにして、特に低い騒音のDIN ISO 2137によるNLGI等級2のグリースが得られる。

#### 実施例7 (B7)

潤滑グリース組成物は、トリメリト酸とC<sub>8</sub>-およびC<sub>10</sub>-アルコールとから

なるエステル油800gに代えて、ピロメリト酸とC<sub>8</sub>-およびC<sub>10</sub>-アルコールとからなるエステル油800gを使用したことを除いて、実施例6の場合と同様に製造された。

#### 例8 (B8; 比較例)

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) で増粘したポリアルキルエーテル (PFPE) からなる商業的に取得可能な製品。

下記の表に、実施例1～7および比較例8の潤滑剤の特性を示す。

表1は、DIN ISO 2137に規定された実施例1～7および比較例8によって製造された潤滑グリース組成物の騒音試験の測定値を示す。

表1

潤滑グリース	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 6	B 7	B 8
FAG FE-9, DIN T2									
試験温度 (°C)	220	220	220	220	220	200	180	200	240
(A, 6000, 1500)									
走行時間									
L <sub>50</sub> Weinbull	156	210	142	81	56	20	530	113	83
NLGI等級	2	2	2	2	2	2	2	2	2
(DIN ISO 2176)									
滴 点	>240	>240	>240	>240	>240	>240		>240	ca.170
(DIN ISO 2176)									
騒音等級									
SFK-Bequiet									
% BQ 1	39	94	89	90	85	88		99	0
% BQ 2	82	98	98	98	97	96		100	5

実施例1～7および比較例8の潤滑グリース組成物の重量比率を表2に示す。

表2

潤滑グリース	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8
炭化水素潤滑油の								

重量%	42	40	44.4	53.4	66.6	80	80	0
-----	----	----	------	------	------	----	----	---

稠度剤および添加剤の

重量%	18	10	11.2	13.3	16.7	20	20	20
-----	----	----	------	------	------	----	----	----

ペルフルオロポリアルキル

エーテル油の重量%	40	50	44.4	33.3	16.7	0	0	80
-----------	----	----	------	------	------	---	---	----

炭化水素油とペルフルオロポリアルキルエーテル油との混合比率を表3に示す。

表 3

潤滑グリース	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8
炭化水素潤滑油の								
重量%	51.2	44.4	50	61.6	80	100	100	0
ペルフルオロポリアルキル								
エーテル油の重量%	48.8	55.6	50	38.4	20	0	0	100

表1および表2は、ジカルバミドで増粘したエステル油を基剤とした潤滑グリースB6が、DIN 51825による180℃の高動作温度での要求性能の5倍を超えることを示している。しかしながら、この潤滑グリースは、200℃でのFAG FE-9軸受試験機のDIN 51825による少なくとも100時間のL<sub>50</sub>動作時間の基準をほとんど満足しない。200℃の高動作温度の基準は、ピロメリト酸エステルを基剤とした熱的に非常に安定なジカルバミドグリース(B7)でのみ満足される。表3に示すように、DIN 51825による220℃の高動作温度は、ペルフルオロポリアルキルエーテル油の添加によって、潤滑炭化水素油の油混合物中のペルフルオロポリアルキルエーテルの質量部が40重量%以上の場合のみ達成される。

さらに、表1から明らかなように、本発明による潤滑グリース組成物は、商業的に取得可能な潤滑グリース組成物(比較例B8)より良好な騒音特性を示している。

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成10年6月17日（1998. 6. 17）

【補正内容】

ローラ軸受技術において、潤滑グリースは、グリースの分離した負荷移送膜が互いに摺動あるいは転動する二つの部分間に形成されるようにする。それにより、摩耗が生じないように接触を防止している。従って、潤滑剤は種々の要求を満たさなければならず、特に、

- －非常に高いあるいは非常に低い回転速度および負荷のような極端な動作条件、
  - －高回転速度および負荷、または外部熱源により生じる高温、
  - －低温環境における軸受の低自己発熱、または低温環境への著しい熱損失による非常に低い温度、
  - －動作特性における使用者の特別の要求、例えば低摩擦、低騒音、周期的再潤滑なしでの極端に長い動作時間の要求、
  - －軸受の不利な周囲条件および欠陥のあるシーリング、
  - －グリースにおける動的影響、例えば遠心力、重力、振動、
- が挙げられる。

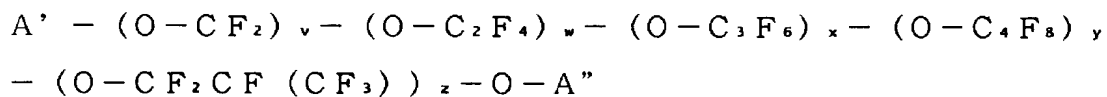
高温領域でのグリース潤滑軸受の長動作寿命に対する重要なパラメータは、DIN 51825による最高動作温度の他に、潤滑剤の騒音がある。潤滑グリースは、循環（転動、伸張）により、ローラ軸受に、50～300Hzの低周波数帯域に比較して中周波数帯域（300～1800Hz）および高周波数帯域（1800～10000Hz）の振動（“潤滑剤騒音”）を生じさせる。潤滑剤騒音は、ローラ要素が硬い粒子上を転がる際に軸受リングに働く衝撃パルスにより生じるノイズピークに重なる。騒音の評価は、騒音の急速な増加の統計学的なアセスメントおよび騒音の等級BQ1～BQ4へのそれらの指定に基づいたSKF-Bequiet法により実施される。ローラ軸受の騒音および動作寿命は、騒音の等級の増大と共に悪くなる（H. Werries, E. Palandtの論題“低騒音潤滑グリース”のFVA研究、Hannover大学、1994年）。100%騒音等級BQ1は非常に良好であるとされ、また騒音等級BQ4における極めて低いパーセント値は非常に悪い騒音状態とされる。潤滑グリースの騒音状態が良ければ良い程、グリースにより生じる軸受の振動は減少する。これは、ローラ軸受の負

荷の低減と軸受の長動作寿命化につながる。

ペラルゴン酸トリメチロールプロパン、ペラルゴン酸ペンタエリトリール、ポリフェニルエーテル、ペルフルオロアルキルエーテル、およびそれらの混合物のようなベース油に、ジまたはポリカルバミドのような増粘剤を加えた潤滑剤組成物は、米国特許第5 512 188号公報により公知である。ジカルバミドは、オクチルアミンまたはアニリンのようなアミンとジイソシアネートとから製造することかできる。さらに、潤滑グリース組成物は、窒化硼素またはポリテトラフルオロエチレン（固体潤滑剤）および添加剤を含有することができる。

石油または合成炭化水素油を基剤として、有機または無機増粘剤で増粘したペルフルオロポリアルキルエーテルを混合した潤滑グリースは、欧州特許出願第EP-A 0 657 524号公報に開示されている。潤滑油とペルフルオロポリアルキルエーテル/増粘剤との重量比率は97：3～80：20の範囲にあり、また潤滑油/ペルフルオロポリアルキルエーテルとの重量比率は95：5～60：40の範囲にある。ペルフルオロポリアルキルエーテル成分を添加したこれら潤滑油では、170℃～175℃の動作温度でその動作時間は長くなる。

本発明による潤滑グリース組成物のペルフルオロポリアルキルエーテルは、下記の一般式で表される。



ここで、A' は $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、または $-CF_2T$ であり、TはHまたはClであり、A'' はA' または種々の $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-CF_2T$ であり、TはHまたはClであり、またv、w、x、y、zは0以上の整数である。

好ましい主鎖構成は、 $-(CF(CF_3)CF_2O)_z-$ 、 $-(CF(CF_3)CF_2O)_z-(CF_2O)_v$ 、ここで $z/v$ はほぼ40/1であり、 $-(CF_2CF_2O)_w-(CF_2O)_v$ 、ここで $w/v$ はほぼ3/2であり、 $-(CF_2CF_2O)_w-(CF_2O)_v$ 、ここで $w/v$ はほぼ2/3である。

使用されるペルフルオロポリアルキルエーテルは好ましくは、本発明による潤滑グリース組成物に使用される商業的に取得可能なAflunox、Fomblin、KrytoxまたはDemnum油のような200℃で蒸発速度が低い熱的に安定な油である。高温領域の要求を満たす潤滑グリース組成物は、ペルフルオロポリアルキルエーテル油によってのみ製造される。

増粘剤は、ジイソシアネート、好ましくは2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートの各々またはそれらを混合したもの、および一般式  $(H_2N)_x R$  のアミンの各々またはそれらを混合したものから製造され、この一般式において、 $x = 1$  であり、 $R$  は、6~22の炭素原子を有するアルキルまたはアルキレン基または6~12の炭素原子を有するアリールラジカルである。

#### 請求の範囲の補正

1. 潤滑グリース組成物であって、

(a) 単独でまたは混合物中に存在する1つ以上の $C_7$ - $C_{22}$ -アルコールと芳香族トリまたはテトラカルボン酸とのエステル、ポリフェニルエーテルまたはアルキル化ポリフェニルエーテル、脂肪族 $C_7$ - $C_{22}$ -カルボン酸とトリメチロールプロパン、ペンタエリトリールまたはジペンタエリトリールのエステル、 $C_7$ - $C_{22}$ -アルコールとの $C_{18}$ -ダイマー酸エステル、および錯体エステルの個々の成分またはそれらの任意の混合物から製造される炭化水素油と、

(b) 下記の一般式で表されるペルフルオロポリアルキルエーテル油であり、  

$$A' - (O-CF_2)_v - (O-C_2F_4)_w - (O-C_3F_6)_x - (O-C_4F_8)_y - (O-CF_2CF(CF_3))_z - O-A''$$

ここで、 $A'$  は $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、または $-CF_2T$ であり、 $T$ はHまたはClであり、 $A''$  は $A'$  または $-CF_3$ 、 $-C_2F_5$ 、 $-C_3F_7$ 、 $-CF_2T$ であり、 $T$ はHまたはClであり、また $v$ 、 $w$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は0以上の整数であるペルフルオロポリアルキルエーテル油と、



(c) ジイソシアネートと一般式  $(H_2N) \cdot R$  のアミンとの反応生成物である、増粘剤としてのジカルバミドであり、この一般式において、Rは、6～22の炭素原子を有するアルキルラジカルまたは6～12の炭素原子を有するアリールラジカルであり、xは1であるジカルバミドと、

(d) 一般的な添加剤と、

(e) ポリイミド、PTFE、黒鉛、金属酸化物、窒化硼素、二硫化モリブデンまたはリン酸エステルから選択された有機または無機固体潤滑剤との混合物からなることを特徴とする潤滑グリース組成物。

2. 請求の範囲1に記載の潤滑グリース組成物であって、前記炭化水素油と前記ペルフルオロポリアルキルエーテル油とからなる油成分の混合比率が60/40以上であり、5～30重量%の前記ジカルバミドで増粘し、10重量%までの前記添加剤および/または10重量%までの前記有機または無機固体潤滑剤を添加してなる

ことを特徴とする潤滑グリース組成物。

3. 請求の範囲1または2に記載の潤滑グリース組成物であって、前記炭化水素油の粘度が $10 \sim 500 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲内にあり、前記ペルフルオロポリアルキルエーテル油の粘度が $10 \sim 1500 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲内にあることを特徴とする潤滑グリース組成物。

4. 請求の範囲1～3のいずれか一項に記載の潤滑グリース組成物であって、DIN ISO 2176による滴点が $240^\circ\text{C}$ 以上であることを特徴とする潤滑グリース組成物。

5. 請求の範囲1～4のいずれか一項に記載の潤滑グリース組成物の製造方法であって、前記ジカルバミドで増粘した前記炭化水素油を前記ペルフルオロポリアルキルエーテル油と混合し、この混合物を高圧ホモジナイザおよび/または3ローラ型練り機を用いて均質化することによって、あるいは前記炭化水素油を前記ペルフルオロポリアルキルエーテル油と混合し、この混合物中で前記ジカルバミド化合物を合成して増粘し、この混合物を高圧ホモジナイザおよび/または3ローラ型練り機を用いて均質化することによって得られることを特徴とする潤滑グリース組成物の製造方法。

6. 請求の範囲 1～5 のいずれか一項に記載の潤滑グリース組成物であって、DIN 51825による 180℃～250℃までの高動作温度で用いられることを特徴とする潤滑グリース組成物。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 97/02927

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC6: C10M 169/02, C10M 115/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC6: C10M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CLAIMS, WPI		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0657524 a2 (AUSIMONT S.P.A.), 14 June 1995 (14.06.95), claims 1-15  -----	1-6
A	WO 9015125 A1 (KLÜBER LUBRICATION MÜNCHEN KG), 13 December 1990 (13.12.90), claims 1-2; page 3, line 9 - line 13  -----	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
25 September 1997 (25.09.97)		29 October 1997 (29.10.97)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

01/09/97

International application No.

PCT/EP 97/02927

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0657524 A2	14/06/95	IT MI940412 D,V	07/06/94
		JP 7268370 A	17/10/95
WO 9015125 A1	13/12/90	AU 627892 B	03/09/92
		AU 5723290 A	07/01/91
		BG 60784 B	29/03/96
		CA 2033074 A,C	03/12/90
		DE 3918107 A	06/12/90
		EP 0433405 A,B	26/06/91
		ES 2044594 T	01/01/94
		HU 211182 B	28/11/95
		JP 3504397 T	26/09/91
		JP 7045677 B	17/05/95
		SU 1836410 A	23/08/93

---

フロントページの続き(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード (参考)

// C 1 0 N 50:10

70:00

(72)発明者 カルディナル・ヘルベルト

ドイツ国、D-85604 ツォルネディンク、

ザンクト・マルティーン・シュトラッセ

6

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**